

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN****(11)Publication number : 2002-015753****(43)Date of publication of application : 18.01.2002****(51)Int.Cl.****H01M 8/02  
C08K 3/04  
C08L101/00  
H01M 8/10  
H01M 8/24****(21)Application number : 2001-126361****(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD****(22)Date of filing : 24.04.2001****(72)Inventor : TASHIRO AKITSUGU****SEKI TOMONORI****FUJITA ATSUSHI****SUZUKI TAKAYUKI****HASUDA HARUFUMI****(30)Priority****Priority number : 2000128990    Priority date : 25.04.2000    Priority country : JP****(54) FUEL CELL SEPARATOR AND FUEL CELL USING THE SAME****(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a fuel cell separator that is improved in mechanical strength, electrical properties and gas non-infiltration and a fuel cell using this fuel cell separator.

**SOLUTION:** The fuel cell separator comprises a rib section and a flat section and the flat section comprises a layer which contains expanded graphite and resin and has a density of 1.3–1.75 g/cm<sup>3</sup>, and a fuel cell using this separator is offered. It is also preferable that the rib section of the fuel cell separator is made of a layer which contains expanded graphite and resin and has a density of 1.45–1.75 g/cm<sup>3</sup>.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-15753  
(P2002-15753A)

(43) 公開日 平成14年1月18日 (2002.1.18)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード <sup>*</sup> (参考)
H 0 1 M 8/02		H 0 1 M 8/02	B 4 J 0 0 2
C 0 8 K 3/04		C 0 8 K 3/04	5 H 0 2 6
C 0 8 L 101/00		C 0 8 L 101/00	
H 0 1 M 8/10		H 0 1 M 8/10	
8/24		8/24	R
審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 9 頁)			

(21) 出願番号 特願2001-126361(P2001-126361)  
(22) 出願日 平成13年4月24日 (2001.4.24)  
(31) 優先権主張番号 特願2000-128990(P2000-128990)  
(32) 優先日 平成12年4月25日 (2000.4.25)  
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004455  
日立化成工業株式会社  
東京都新宿区西新宿2丁目1番1号  
(72) 発明者 田代 了嗣  
茨城県日立市鮎川町三丁目3番1号 日立  
化成工業株式会社山崎事業所内  
(72) 発明者 関 智憲  
茨城県日立市鮎川町三丁目3番1号 日立  
化成工業株式会社山崎事業所内  
(72) 発明者 藤田 淳  
茨城県日立市鮎川町三丁目3番1号 日立  
化成工業株式会社山崎事業所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 燃料電池用セパレータ及び燃料電池用セパレータを用いた燃料電池

(57) 【要約】

【課題】機械強度、電気特性又はガスの不浸透性が改善された燃料電池用セパレータ及びこれを用いた燃料電池を提供するものである。

【解決手段】 リブ部及び平坦部を有する燃料電池用セパレータにおいて、平坦部が膨張黒鉛及び樹脂を含み、密度が1.3～1.75 g/cm<sup>3</sup>である層を有してなる燃料電池用セパレータ及びこれを用いた燃料電池。また、燃料電池用セパレータのリブ部は密度1.45～1.75 g/cm<sup>3</sup>である膨張黒鉛及び樹脂を含む層からなることが好ましい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 リブ部及び平坦部を有する燃料電池用セパレータにおいて、平坦部が膨張黒鉛及び樹脂を含み、密度が $1.3 \sim 1.75 \text{ g/cm}^3$ である層を有してなる燃料電池用セパレータ。

【請求項2】 リブ部が密度 $1.45 \sim 1.75 \text{ g/cm}^3$ である膨張黒鉛及び樹脂を含む層からなる請求項1記載の燃料電池用セパレータ。

【請求項3】 リブ部と平坦部のそれぞれの膨張黒鉛及び樹脂を含む層が連続している層である請求項1又は2記載の燃料電池用セパレータ。

【請求項4】 膨張黒鉛が、膨張黒鉛粉である請求項1～3のいずれかに記載の燃料電池用セパレータ。

【請求項5】 膨張黒鉛粉が、膨張黒鉛造粒粉である請求項4記載の燃料電池用セパレータ。

【請求項6】 膨張黒鉛造粒粉が、膨張黒鉛シート粉砕粉である請求項5記載の燃料電池用セパレータ。

【請求項7】 セパレータが、リブ部及び平坦部以外に穴部を有する請求項1～6のいずれかに記載の燃料電池用セパレータ。

【請求項8】 請求項1～7のいずれかに記載のセパレータを有してなる燃料電池。

【請求項9】 固体高分子型である請求項8記載の燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、燃料電池用セパレータ及び燃料電池用セパレータを用いた燃料電池に関する。

【0002】

【従来の技術】燃料電池は近年、化石燃料消費による地球温暖化防止策及び省エネルギー対策の観点から非常に注目され、国、大学の研究機関、大手企業等でも研究開発が盛んである。燃料電池の構成部材の一つであるセパレータの働きは、導電性及び発生するエネルギーの原料となる水素や天然ガス及び酸素の定量的な供給と発生する水の速やかな排出にあり、電池特性を左右する重要な部材である。また、セパレータは一つの電池に数百枚使用されるためコンパクト化が要求され、現在各社ともデザインの改良、薄板化、軽量化かつ安価なセパレータの開発に力を削っている。

【0003】従来型のセパレータは、黒鉛板を流路の形状などをプログラムした高精度の切削機で長時間にわたり切削加工し、さらに得られたセパレータに液体樹脂などを真空含浸し、硬化させガスの不浸透化を図っているのが現状である。しかし、上記の方法で得られるセパレータは切削工程及び不浸透化処理に時間を要するため、セパレータ1枚当たりの価格が非常に高く、数百枚単位で使用される燃料電池用セパレータとしては不適當である。

【0004】また、安価で正確な流路を形成できかつ燃料電池の特性を損なわないセパレータとして、樹脂と膨張黒鉛粉を用いた成形材料では、リブ部（凹凸流路）及び平坦部を有するセパレータを成形した場合、リブ部と平坦部の材料充填量が異なり平坦部の密度が低くなる問題が生じる。その結果、密度の低い平坦部は、リブ部に比べて機械強度や電気特性が低下する。また、低密度化した平坦部は、リブ部に比較して使用ガスのシール性が低下するという問題点があった。また、上記のセパレータの製造に際して、脱型の際のキズや欠け、製造時のトラブル等により、成型品の一部に低密度部分が発生することがある。低密度部分は前期と同様に、成型品の機械強度、電気特性、不浸透性が低下するという問題点があった。

【0005】また、平坦部及びリブ部以外にガスと水を供給する穴部を設けた燃料電池用セパレータでは、穴部周辺や角部の幅の狭い部分が電池組み付け工程で破損しやすいという問題を有していた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、機械強度、電気特性又はガスの不浸透性が改善された燃料電池用セパレータ及びこれを用いた燃料電池を提供するものである。また、本発明は、機械強度、電気特性又はガス漏れ防止のために補強された燃料電池用セパレータ及びこれを用いた燃料電池を提供するものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、次のものに関する。

1. リブ部及び平坦部を有する燃料電池用セパレータにおいて、平坦部が膨張黒鉛及び樹脂を含み、密度が $1.3 \sim 1.75 \text{ g/cm}^3$ である層を有してなる燃料電池用セパレータ。

2. リブ部が密度 $1.45 \sim 1.75 \text{ g/cm}^3$ である膨張黒鉛及び樹脂を含む層からなる項1記載の燃料電池用セパレータ。

3. リブ部と平坦部のそれぞれの膨張黒鉛及び樹脂を含む層が連続している層である項1又は2記載の燃料電池用セパレータ。

4. 膨張黒鉛が、膨張黒鉛粉である項1～3のいずれかに記載の燃料電池用セパレータ。

5. 膨張黒鉛粉が、膨張黒鉛造粒粉である項4記載の燃料電池用セパレータ。

6. 膨張黒鉛造粒粉が、膨張黒鉛シート粉砕粉である項5記載の燃料電池用セパレータ。

7. セパレータが、リブ部及び平坦部以外に穴部を有する項1～6のいずれかに記載の燃料電池用セパレータ。

8. 項1～7のいずれかに記載のセパレータを有してなる燃料電池。

9. 固体高分子型である項8記載の燃料電池。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明における燃料電池用セパレータにおいて、リブ部は、導電性又は通電性を有し、セパレータを電解質膜、燃料極及び空気極を介して重ねたときにガスの流路を形成するものである。また、平坦部は、セパレータの把持部を形成し、上記の流路をガスが通過するときにガス漏れしないように構成される。また、リブ部は、セパレータを重ねたときに形成された流路をガスが通過するときにガス漏れしないように構成される。平坦部は、セパレータを重ねたときに全体を固定するための把持部となることが好ましい。

【0009】平坦部は膨張黒鉛及び樹脂を含み、膨張黒鉛を含むことにより、密度 $1.3 \sim 1.75 \text{ g/cm}^3$ とすることができ、この密度を有することにより、十分な機密性を保つことができる。また、リブ部も同様に、膨張黒鉛及び樹脂を含み、膨張黒鉛を含むことにより、密度 $1.45 \sim 1.75 \text{ g/cm}^3$ とすることができ、この密度を有することにより、十分な機密性を保つことができる。また、セパレータは、リブ部及び平坦部以外に穴部を有していてもよく、特に平坦部内に穴部を有していることが好ましい。穴部は、セパレータを多数重ねたときに、重ね方向に長い穴を形成するように構成され、水素ガス、酸素ガス及び冷却水の通すための穴が形成されるように構成される。それぞれの穴は、セパレータのリブ部によって形成される水素ガス流路、酸素ガス流路及び冷却水流路と連結されるように構成される。なお、平坦部には、セパレータを重ねたときに固定用のボルトを通るための穴を有していてもよい。

【0010】リブ部と平坦部が、それぞれ膨張黒鉛及び樹脂を含む層を有し、これらの層が連続している層であることが好ましい。これにより、セパレータを得るための成形時の成形性が良好であり、セパレータに軽量性を付与し、また、セパレータに高靱性、低弾性という好ましい特性を付与する。

【0011】本発明で使用する原料としての膨張黒鉛としては、膨張黒鉛粉であることが好ましく、膨張黒鉛粉は、膨張黒鉛を造粒加工して得られる膨張黒鉛造粒粉が好ましい。膨張黒鉛造粒粉としては、膨張黒鉛シートの粉砕粉が特に好ましい。膨張黒鉛は、原料黒鉛を、酸性物質及び酸化剤を含む溶液中に浸漬して黒鉛層間化合物を生成させる工程及び前記黒鉛層間化合物を加熱して黒鉛結晶のC軸方向を膨張させて膨張黒鉛とする工程により製造することができる。膨張した黒鉛が虫状形となり方向性のない複雑に絡み合った形態となる。膨張黒鉛の倍率は、セパレータの強度とシール性を確保するため高い方が好ましく、特に制限はないが $150 \sim 300$ 倍であることが好ましい。この膨張黒鉛を粉砕することにより膨張黒鉛粉とすることができるが、粉砕の前に、得られた膨張黒鉛に圧力を加えシート状に圧縮成形して膨張黒鉛シートとすることが好ましい。さらに、得られた膨

張黒鉛粉には、必要に応じて、その粉砕粉に含まれる酸性根を低減させるための処理（高温処理など）を施す。

【0012】前記の原料黒鉛としては特に制限はないが、天然黒鉛、キッシュ黒鉛、熱分解黒鉛等の高度に結晶が発達した黒鉛が好ましいものとして挙げられる。得られる特性と経済性のバランスを考慮すると天然黒鉛が好ましい。用いる天然黒鉛としては、特に制限はなく、F48C（日本黒鉛(株)製、商品名）、H-50（中越黒鉛(株)製、商品名）等の市販品を用いることができる。これらは、鱗片状の粉末の形態で使用することが好ましい。

【0013】原料黒鉛の処理に用いられる酸性物質は、一般に硫酸等の黒鉛の層間に進入して十分な膨張能力を有する酸性根（陰イオン）を発生することができるものをが使用される。酸性物質の使用量については特に制限はなく、目的とする膨張倍率で決定され、例えば、黒鉛100重量部に対して100～1000重量部使用することが好ましい。

【0014】また、酸性物質と共に用いられる酸化剤としては、過酸化水素、過塩素酸カリウム、過マンガン酸カリウム、重クロム酸カリウム等の過酸化物、また、硝酸等の酸化作用のある酸を用いることができ、良好な膨張黒鉛を得やすいという観点から過酸化水素が特に好ましい。酸化剤として過酸化水素を用いる場合、水溶液として用いることが好ましく、このとき、過酸化水素の濃度については特に制限はないが、20重量%～40重量%が好ましい。その使用量についても特に制限はないが、黒鉛100重量部に対して過酸化水素水として5重量部～60重量部配合することが好ましい。酸性物質及び必要に応じて使用される酸化剤は、水溶液の形態で使用されることが好ましい。酸性物質としての硫酸は、適宜の濃度で使用するが、95重量%以上の濃度のものが好ましく、濃硫酸を使用することが特に好ましい。

【0015】前記において、膨張黒鉛シートの製法についても特に制限はないが、一般的には上記で得た膨張黒鉛を、プレス、ロール等で圧力を加えてシート化することが好ましい。膨張黒鉛をシート化したときのシートの厚さ及び密度については特に制限はないが、厚さが $0.5 \text{ mm} \sim 1.5 \text{ mm}$ の範囲及び密度が $0.2 \text{ g/cm}^3 \sim 1.2 \text{ g/cm}^3$ の範囲のものが好ましい。密度の大きさは、加圧量、ロールギャップ等の調整により、調整することができる。また、膨張黒鉛シートの碎粉は、粗粉砕及び微粉砕により行うことが好ましく、この後、必要に応じて分級を行う。

【0016】本発明において、原料としての膨張黒鉛粉の密度については特に制限はないが、 $0.1 \sim 0.4 \text{ g/cm}^3$ の範囲が好ましい。膨張黒鉛粉の密度が小さすぎると、樹脂との均一混合性が低下し、得られる成形体（燃料電池用セパレータ）のシール性が低下する傾向があり、膨張黒鉛粉の密度が大きすぎると目的とする成形

体(燃料電池用セパレータ)の機械的強度及び導電性の向上効果が低下する傾向がある。

【0017】膨張黒鉛粉の平均粒径については特に制限はないが、樹脂との混合性及び成形性を考慮すると、数平均粒径で $5\mu\text{m}$ ～ $1000\mu\text{m}$ の範囲が好ましく、 $25\mu\text{m}$ ～ $500\mu\text{m}$ の範囲がさらに好ましい。ここで、数平均粒径が $5\mu\text{m}$ 未満の粉碎粉を使用した場合、最終成形体、即ち燃料電池用セパレータ中に形成配向する粉碎粉が短く、機械強度が低下する傾向があり、一方、 $1000\mu\text{m}$ を越える粉碎粉を使用した場合、樹脂との混合性が変化する傾向がある。

【0018】本発明において、使用する樹脂の性状に特に制限はないが、安全性、製造工程の短縮(低コスト)等を考慮すると、乾式混合(無溶剤混合)が可能であり、かつ粒度分布が安定した熱硬化性樹脂、高耐熱性樹脂又は熱可塑性樹脂を用いることが好ましい。樹脂の使用形態としては粉末状、粒状等が好ましい。

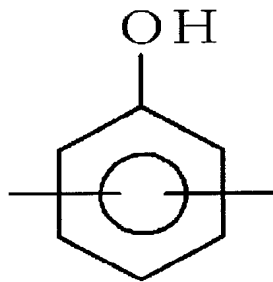
【0019】また、使用する樹脂の化学構造及び種類に制限はなく、例えば、エポキシ樹脂(硬化剤が併用される)、メラミン樹脂、硬化性アクリル樹脂、レゾールタ

イプ及びノボラック型の粉末状フェノール樹脂等の熱硬化性樹脂、粉末状ポリアミド樹脂、粉末状ポリアミドイミド樹脂、フェノキシ樹脂、アクリル樹脂等の高耐熱性樹脂又は熱可塑性樹脂が使用される。熱硬化性樹脂には必要に応じて、硬化剤、硬化促進剤が併用して使用される。硬化剤及び硬化促進剤の使用形態は、粉末状、粒状等が好ましい。これらの樹脂の中で、経済性、作業性、硬化後の特性バランスが優れることから、熱硬化性樹脂であるフェノール樹脂を用いることが特に好ましい。

【0020】フェノール樹脂としては、粉体特性として粒径が均一であり、またブロッキング(粉の凝集)が少ないこと、反応時に発生ガスが少なく成形が容易であること、熱処理が短時間で終了する等の長を備えたフェノール樹脂が好ましく、中でも開環重合により重合するジヒドロベンゾオキサジン環を含むフェノール樹脂〔一般式(A)及び(B)に示す化学構造単位を有する〕を用いることが好ましい。

【0021】

〔化1〕



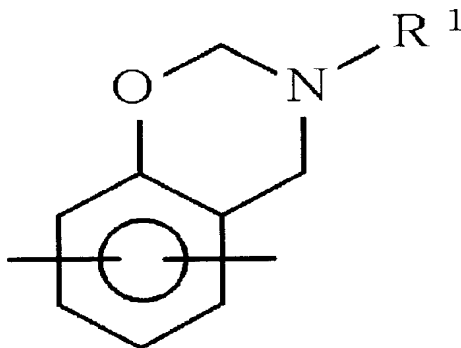
(A)

(式中、芳香環に結合する水素はヒドロキシル基のオルト位の1つを除き、炭素数1～3のアルキル基、シクロヘキシル基、フェニル基または炭素数1～3のアルキル基もしくはアルコキシル基で置換されたフェニル基等の

炭化水素基で置換されていてもよい)。

【0022】

〔化2〕



(B)

(式中、 $R^1$ は、炭素数1～3のアルキル基、シクロヘキシル基、フェニル基または炭素数1～3のアルキル基もしくはアルコキシル基で置換されたフェニル基等の炭化水素基であり、芳香環に結合する水素は、同様の炭化水素基で置換されていてもよい)。

【0023】樹脂として粉末状フェノール樹脂を用いる

場合、その粒度分布に特に制限はないが、膨張黒鉛粉との乾式での混合性を考慮すると、数平均粒径で $1\mu\text{m}$ ～ $1000\mu\text{m}$ の範囲が好ましく、 $5\mu\text{m}$ ～ $500\mu\text{m}$ の範囲がさらに好ましい。数平均粒径が $1\mu\text{m}$ 未満の場合、粒子同士が凝集(ブロッキング)を起こし、作業性が悪いばかりでなく膨張黒鉛粉との均一混合が望めなく

なる傾向があり、一方、1000 $\mu$ mを越える場合、前記と同様に膨張黒鉛粉との均一混合が難しくなり、得られるセパレータの密度が大きくばらつく傾向がある。

【0024】本発明で使用する膨張黒鉛粉と樹脂との混合割合は、目標とする最終成形体である燃料電池用セパレータの諸特性の値を考慮して決定されるが、通常混合比率で、膨張黒鉛粉／樹脂＝95／5～30／70（重量比）の範囲が好ましく、90／10～50／50（重量比）の範囲がさらに好ましく、80／20～60／40（重量比）の範囲が特に好ましい。ここで膨張黒鉛粉と樹脂との混合比率が95／5を越える場合、機械強度が急激に低下する傾向があり、一方、30／70未満の場合、導電性物質である膨張黒鉛粉の添加量が少なく、電気特性が低下する傾向がある。

【0025】樹脂と膨張黒鉛粉の混合方法に特に制限はなく、膨張黒鉛粉の微粉化を防止する点で混合時の膨張黒鉛粉に大きな剪断力が加わらないシエイカー、Vブレンダー等を使用した乾式混合方法によることが好ましい。混合時に膨張黒鉛粉が微粉化した場合、得られる燃料電池用セパレータの機械強度が低下する傾向がある。

【0026】また、上記混合粉は直接、成形材料粉として使用できるが、本発明においては、さらなる混合性の向上と成形時の作業性を向上させるために、混合粉を加圧成形シート状にしたもの（以下、「成形用シート」という）を使用する。成形用シートの製造法に特に制限はないが、例えば混合物投入タンク、材料を一定厚さにするゲート調整機、一定幅に仕上げるスリッター、前記加工材料を移送する移送装置、シート化する圧延ロール等から構成される成形用シートの製造装置等を使用することができる。平坦部に穴部を有する場合、成形用シートに穴部が形成されているようにすると好ましい。成形用シートは、その強度を向上させるために成形用シートに含まれる樹脂の硬化反応を部分的に進めるか、部分的に（完全にではなく）熱溶融させてからセパレータの製造に供することができる。硬化反応又は熱溶融させる方法に制限はないが、例えば、得られた成形用シートを加熱する方法、さらに具体的には前記の圧延ロールを加熱装置が付属されたものとし、この圧延ロールを通すときに加熱する方法、得られた成形用シートを加熱オーブンに通す方法等がある。

【0027】本発明においては、成形体に形成されるリブ部と平坦部の密度を前記した密度を有するようにする。本発明で使用する成形用シートの密度、重ね枚数、形状等については特に制限はなく、得られる成形体のリブ部と平坦部の面積及び密度比率の設計値により任意に決定される。所望のセパレータ形状が形成できる金型を用いて成形する場合、成形用シートを成形後に所望の密度を得るために必要枚数重ね、また、部分的にのみ必要な枚数を重ねて成形する。

【0028】燃料電池用セパレータを得るための成形用

シートの成形法については特に制限はないが、圧縮成形法で成形することが好ましい。成形は、通常、所定の形状を得るための金型を用いて行われる。成形条件としては、好ましくは5～50MPa（特に好ましくは10～40MPa）、好ましくは150～240℃（特に好ましくは170～220℃）で行うことが好ましい。成形時間は、0.5～15分間で十分である。成形用シートを普通に成形すると、リブ部に比較して平坦部での密度が低下しやすい。これを改善し、リブ部と平坦部の密度を均一化したり、平坦部の密度を高めたりするためには、平坦部に成形用シートを重ねて成形することが好ましい。本発明の燃料電池用セパレータは、リブ部と平坦部を有し、平坦部には穴部を有していてもよいが、この場合、成形用シートの製作時に穴部を形成しておくか、成形体を形成後に穴部を打ち抜き加工しても形成しても良い。また、本発明になる燃料電池用セパレータの寸法については特に制限はなく、燃料電池の大きさにより適宜選定する。

【0029】本発明のセパレータを用いた燃料電池の製作は、公知の方法により製作することができる。燃料電池は、本発明におけるセパレータにより、固体高分子電解質膜等からなる電解質層及びこれを挟む二つのガス拡散層（燃料極と空気極、カーボンペーパー等からなる）を挟むようにして形成されるセルを必要数積層された構造を有する。本発明におけるセパレータは、電解質の種類によって分類されるアルカリ形、固体高分子形、リン酸形、溶融炭酸塩形、固体酸形等の燃料電池のセパレータとして使用できる。セパレータ間の平坦部にガスケットを重ねることができる。ガスケットの取り扱い性を改善するためには、芯材にプリプレグ（ガラス布使用）を使用することが好ましい。プリプレグを芯材にすることで、セパレータとガスケットの組み付け作業性が改善できる。ガスケットは、燃料電池組み付けの作業性を考慮すれば予めセパレータに接着して貼り付けておくことが好ましい。

【0030】以下、本発明の実施例の形態を説明する。図1は、成形用金型（上型下型兼用）を示す平面図であり、2個1組で使用され、片側の面に燃料電池用セパレータのリブ部を形成するための突起部1が形成されている。図2及び図3は、異なる形状の成形用シート2及び3である。なお図3に示す成形用シート3の中央部（金型の突起部1が挿入される部分）には切り欠き部4が形成されている。また、図4は、固体高分子形燃料電池の一例のセル構造を示す斜視図である。セル30は、固体高分子電解質膜31、燃料極32及び空気極33から構成される三層膜34と、それを両側から挟む燃料電池用セパレータ35、36により構成されている。このセル30が図4に示すように多段に積み重ねられ、集合体としてのセルスタック37が得られる。図中には、セルが4段重ねられているが、実際には、必要に応じて100

段以上重ねてもよい。

【0031】

【実施例】以下、実施例により本発明を説明する。

実施例1

(1) 膨張黒鉛粉の製造

濃硫酸800gを3リットルのガラスビーカーに入れた。このものに天然黒鉛(固定炭素99重量%以上、中国産#599黒鉛)400gを配合し、ガラス製の攪拌羽根を取り付けた攪拌モータ(60min<sup>-1</sup>)で10分間攪拌し、その後、過酸化水素水(濃度35重量%)32gを配合し、15分間攪拌した。攪拌終了後、減圧釜で酸処理黒鉛と酸成分を分離し、得られた酸処理黒鉛を別容器に移し、5リットルの水を加え、大型攪拌羽根で10分間攪拌して、減圧釜で洗浄酸処理黒鉛と洗浄水を分離した。

【0032】得られた洗浄酸処理黒鉛をホーロー製のバットに移し均一に均し、110℃に昇温した減圧乾燥器で1時間熱処理して水分を除去した。このものをさらに800℃に昇温した加熱炉に5分間入れ、膨張黒鉛を得た。冷却後、この膨張黒鉛をロールで圧延して密度が1.0g/cm<sup>3</sup>のシートを作製した。得られたシートを粗粉碎機(ホソカワミクロン(株)製、ロートブックス(商品名))で粉碎後、微粉碎機(奈良機械製作所(株)製、自由粉碎機M-3(商品名))で粉碎し、数平均粒径が150μm、嵩密度が0.19g/cm<sup>3</sup>の膨張黒鉛粉を得た。200mlガラス製メスシリンダーに膨張黒鉛粉一杯にまで入れ、口からこぼれないようにして約2cmの高さから50回、台の上でタッピングした後の容積と重量から求めた。以下、膨張黒鉛粉の嵩密度は、これと同様にして求めた。

【0033】(2) 使用するフェノール樹脂の製造  
フェノール1.9kg、ホルマリン(37重量%水溶液)1.0kg及びしゅう酸4gを5リットルのフラスコに仕込み、環流温度で6時間反応させた。引き続き、内部を666.1Pa(50mmHg)以下に減圧して未反応のフェノール及び水を除去し、フェノールノボラック樹脂を合成した。得られた樹脂は、軟化点84℃(環球法)、3核体~多核体/2核体比92/18(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法によるピーク面積比)であった。

【0034】次に、合成したフェノールノボラック樹脂1.7kg(ヒドロキシル基16モルに相当)をアニリン0.93kg(10モルに相当)と混合し、80℃で5時間攪拌し、均一な混合溶液を調製した。次いで5リットルフラスコ中に、ホルマリン1.62kgを仕込み90℃に加熱し、さらに前記のノボラック/アニリン混合溶液を30分かけて少しずつ添加した。添加終了後、30分間、環流温度に保ち、しかる後に100℃で2時間666.1Pa(50mmHg)以下に減圧して縮合水を除去し、反応し得るヒドロキシル基の71モル%

がジヒドロベンゾオキサジン化されたジヒドロベンゾオキサジン環を含む樹脂を得た。

【0035】なお、前記フェノールノボラック樹脂において反応し得るヒドロキシル基の量は、下記のようにして算出したものである。すなわち、前記フェノールノボラック樹脂1.7kg(ヒドロキシル基16モルに相当)をアニリン1.4(16モルに相当)、ホルマリン2.59kgと反応させ、反応し得るヒドロキシル基のすべてにジヒドロベンゾオキサジン環が導入された樹脂を合成した。過剰のアニリン及びホルマリンは乾燥中に除かれ、収量は3.34kgであった。このことから、前記フェノールノボラック樹脂において、反応し得るヒドロキシル基の量は14モル反応し、ジヒドロベンゾオキサジン環化したことを示している。次に、前記で合成した樹脂を粉碎機で微粉化し、反応時発生するガスが少ない粒径が23μmの粉末状フェノール樹脂を得た。

【0036】(3) 成形体(燃料電池用セパレータ)の製造

実施例1(1)で得た膨張黒鉛粉350重量部と(2)で製造した粉末状フェノール樹脂150重量部(膨張黒鉛シート粉碎粉/フェノール樹脂=70/30(重量比))を、Vブレンダーに投入し、3分間ブレンドを行い混合粉を得た。次いで成形用シート成形機で130kPaの圧力で成形して、密度が0.7g/cm<sup>3</sup>及び厚さが3.2mmの成形用シート(これを成形用シートAという)を得た。また、上記の混合粉を用い、成形用シート成形機で130kPaの圧力で成形して、密度が0.7g/cm<sup>3</sup>及び厚さが1.0mmの成形用シート(これを成形用シートBという)を得た。

【0037】次に、金型を用意した。下型を成形面(縦、横200mm)が平坦な雌型とし、上型を図1の突起部1を有する金型とした。ただし、上型において、突起部の高さを1.0mm、突起部ピッチ1.0mm、リブの幅1.0mm、リブテーパ0度とした。上記の下型に図2に示す形状の成形用シート2(成形用シートAを使用)を1枚載置し、さらにその上に図3に示す中央部に切り欠き部4を有する成形用シート3(成形用シートBを使用)を1枚載置した後、その上部に上型の突起部1を有する部分を下に向けてセットし、その後面圧150MPaの圧力をかけて10分間成形した。次いで得られた成形体を200℃で30分間熱処理を行って燃料電池用セパレータを得た。得られた成形体の平坦部及びリブ部の厚さが2.0mm、リブ部の溝の深さは1.0mmであった。

【0038】比較例1

実施例1(3)で使用した図3に示す成形用シート3を使用しなかったこと以外は、実施例1と同様の工程を経て燃料電池用セパレータを得た。得られた成形体の平坦部及びリブ部の厚さが2.0mm、リブ部の溝の深さは1.0mmであった。

【0039】次に、実施例1及び比較例1で得られた燃料電池用セパレータについて、外観、リブ部及び平坦部の密度及びガス透過性について評価した。その結果を表1に示す。なお、外観については、成形体の表面膨れ、キズ、成形むらを目視判定した。密度は、リブ部の中央部及び平坦部からそれぞれ2cm角の試料を切り出し、これの容積と重量を求めて計算した。以下においても、同様とした。ガス透過性については、図5に示す自家製ガスリーク試験治具を使用して治具中の50mmφの大きさのセパレータ試験片41を透過した酸素量を水中で置換し、酸素を注入後2分以内に発生する気泡の数を確認した。またガス透過性を評価するのに、リブ部については、成形して得られた燃料電池用セパレータからセパレータ試験片を切り抜いて用いたが、平坦部においては

表1 試験結果

	実施例1		比較例1	
	リブ部	平坦部	リブ部	平坦部
外観	良好	良好	良好	良好
密度(g/cm <sup>3</sup> )	1.49	1.47	1.49	1.12
ガス透過性(発生気泡数)	0	0	0	10

【0041】表1に示されるように、本発明になる実施例1の燃料電池用セパレータは、比較例1の燃料電池用セパレータに比較してリブ部と平坦部の密度のばらつきが小さく、外観、ガス不透過性がよいことが明らかである。

#### 【0042】実施例2

##### (1) 膨張黒鉛シート粉碎粉

実施例1の(1)で製造したのと同じ物を使用した。

##### 【0043】(2) 使用する樹脂

成形時揮発性ガスが少なく、前記一般式(A)及び(B)に示す化学構造単位を有する粉末フェノール樹脂として、HR1060(日立化成工業(株)製、(商品名)、数平均粒径:20μm)を使用した。

##### 【0044】(3) 成形用シートの製造

上記(1)の膨張黒鉛シート粉碎粉350重量部と上記(2)の粉末フェノール樹脂150重量部(膨張黒鉛シート粉碎粉/樹脂=70/30(重量比))を、V型ブレンダーに投入し3分間混合し、混合成形粉を得た。次いで、成形用シート成形機で130kPaの圧力で成形して、密度が0.5g/cm<sup>3</sup>及び厚さが2.3mmの成形用シート(これを成形用シートCという)を得た。もう一つは、実施例1の(3)と同様にして、密度が0.50g/cm<sup>3</sup>及び厚さが0.8mmの成形用シート(これを成形用シートDという)を得た。

リブ部を形成せずに全ての面が平坦になるように(上型として成形面が平坦な金型を用いて)別に成形した成形体から切り出した模擬セパレータ試験片(ただし、実施例1に対応するものとして、成形用シート3として成形用シートBで中央部に切り欠きのないものを用い及び上型として上記の成形面が平坦なものを用いたこと以外前記実施例1と同様にして作成した。)を用いた。図5において41はセパレータ試験片、42は水、43は酸素(面圧:19.6×10<sup>4</sup>Pa)及び44はゴム製のパッキンである。なお、上記セパレータ試験片のパッキンより内側の大きさは34mmφであった。

#### 【0040】

##### 【表1】

#### 【0045】(4) 成形体(モデル燃料電池用セパレータ)の製造

実施例1と同じ金型を用意した。下型に図2に示す形状の成形用シート2(成形用シートCを使用)を2枚載置し、さらにその上に図3に示す中央部に切り欠き部4を有する成形用シート(成形用シートDを使用)を1枚載置した後、その上部に上型の突起部1を有する部分を下に向けてセットし、その後面圧150MPaの圧力をかけて10分間成形した。次いで得られた成形体を200℃で30分間熱処理を行って燃料電池用セパレータを得た。得られた成形体の平坦部及びリブ部の厚さが2.0mm、リブ部の溝の深さは1.0mmであった。

#### 【0046】比較例2

成形用シートEを使用しないこと以外は、実施例2と同様の材料及び工程を経て燃料電池用セパレータを得た。得られた成形体の平坦部及びリブ部の厚さが2.0mm、リブ部の溝の深さは1.0mmであった。

【0047】次に、実施例2及び比較例2で得られた燃料電池用セパレータについて、外観、密度及びガス透過性について評価した。その結果を表2に示す。これらの評価方法は実施例1に示すとおりである。

#### 【0048】

##### 【表2】

表2 試験結果

	実施例3		比較例3	
	リブ部	平坦部	リブ部	平坦部
外観	良好	良好	良好	良好
密度(g/cm <sup>3</sup> )	1.53	1.35	1.53	1.15
ガス透過性(発生氣泡数)	0	0	0	11

【0049】表2に示されるように、実施例2及び比較例2のセパレータは、外観はいずれも良好であったが、密度において、リブ部は実施例2及び比較例2のセパレータ共にほぼ同等であったが、平坦部は実施例3のセパレータに比較して比較例2のセパレータは低い値であった。またガス透過性については、実施例2のセパレータはリブ部及び平坦部のいずれも0でシール性が良好であったが、比較例2のセパレータは平坦部に気泡が発生した。

【0050】

【発明の効果】本発明の燃料電池用セパレータは、電気特性、ガスの不浸透性、寸法精度、液潤滑性、機械強度等のセパレータ特性において問題がなく、かつ安価な燃料電池用セパレータである。

【図面の簡単な説明】

【図1】 成形用金型（上型下型兼用）を示す平面図である。

【図2】 成形用シートの一例を示す平面図である。

【図3】 他の成形用シートの一例を示す平面図である。

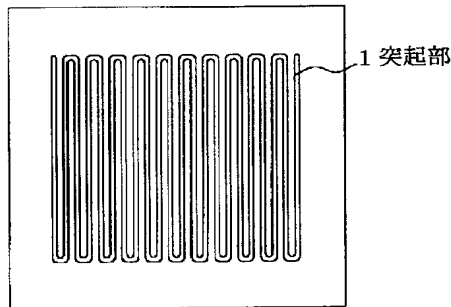
【図4】 固体高分子形燃料電池の一例のセル構造を示す斜視図である。

【図5】 ガス透過性を調べるためのガスリーク試験治具の断面図である。

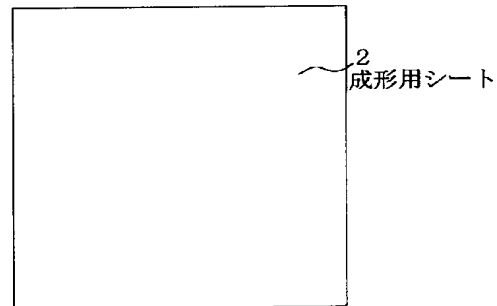
【符号の説明】

- |           |                  |
|-----------|------------------|
| 1 突起部     | 2 成形用シート         |
| 3 成形用シート  | 4 切り欠き部          |
| 30 セル     | 31 固体高分子電解質膜     |
| 32 燃料極    | 33 空気極           |
| 34 三層膜    | 35、36 燃料電池用セパレータ |
| 37 セルスタック | 41 セパレータ試験片      |
| 42 水      | 43 酸素            |
| 44 パッキン   |                  |

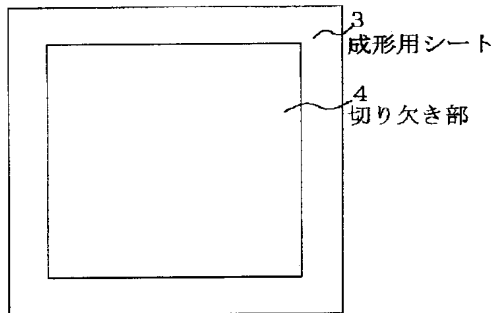
【図1】



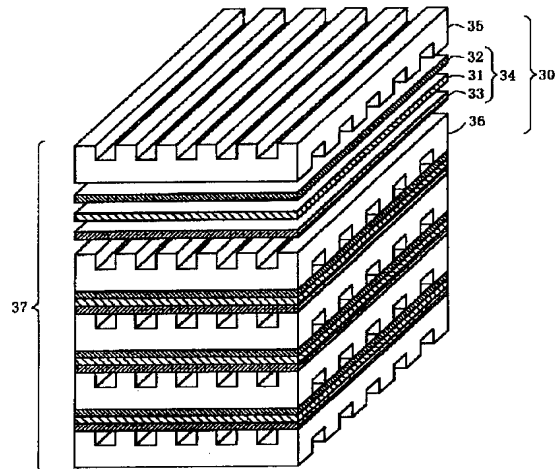
【図2】



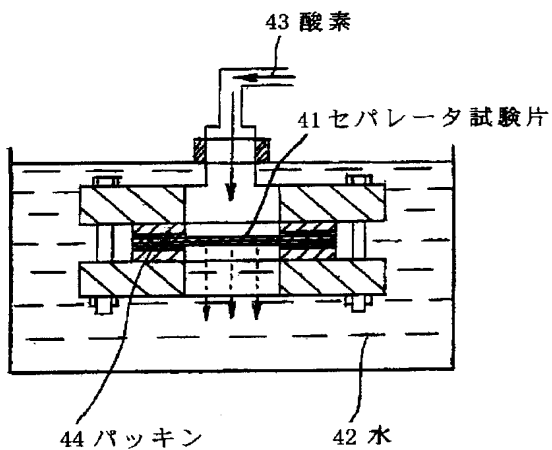
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 鈴木 孝幸  
茨城県日立市鮎川町三丁目3番1号 日立  
化成工業株式会社山崎事業所内  
(72)発明者 蓮田 春文  
茨城県日立市鮎川町三丁目3番1号 日立  
化成工業株式会社山崎事業所内

Fターム(参考) 4J002 AA001 CC031 CC101 CC181  
CH081 CL001 CM041 DA026  
FD206 GQ00  
5H026 AA06 CC03 CC08 CX05 EE06  
EE19 HH05